

# НОВЫЕ Cu- И Ni- СОДЕРЖАЩИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СЕМЕЙСТВА $A_2M_3(H_2O)_2(B_4P_6O_{24}(OH)_2)$ ( $A=Cs, Rb$ ) ЩЕЛОЧНЫХ БОРОФОСФАТОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Белик В.И., Шванская Л.В., Якубович О.В.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, vladislava.belik@mail.ru

Класс борофосфатов, представители которого редки в природных условиях, насчитывает несколько десятков синтетических фаз весьма разнообразных в структурном аспекте. Интерес к соединениям этого класса, содержащим магнитоактивные катионы, вызван их перспективностью в катализе и с точки зрения возможности проявления у них редких магнитных свойств. Основными методами получения новых борофосфатов являются гидротермальный синтез и высокотемпературные: раствор-расплавный и твердофазный.

С использованием борной кислоты в качестве флюса при температурах не превышающих 250°C нами были синтезированы новые члены семейства с общей формулой  $A_2M_3(H_2O)_2(B_4P_6O_{24}(OH)_2)$ , где  $A = Cs$  и  $Rb$ ,  $M = (Ni, Fe)$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ . Кристаллы, содержащие  $Cs$  и  $Cu$  (фаза I) представлены прозрачными иглами светло голубого цвета;  $Ni$  содержащие фазы цезия (фаза II) и рубидия (фаза III) имели пластинчатый габитус и были светло-зелёного цвета. Полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbca$ ,  $Z=8$  и характеризуются следующими параметрами элементарных ячеек:

- (I)  $a = 9,4252$  (7),  $b = 12,9480$  (5),  
 $c = 19,4345$  (8) Å,  $V = 2371$  (5) Å<sup>3</sup>;
- (II)  $a = 9.5200$  (4),  $b = 12.2546$  (5),  
 $c = 19.9660$  (6) Å,  $V = 2329.31$  (15) (2) Å<sup>3</sup>;
- (III)  $a = 9.4603$  (4),  $b = 12.2033$  (4),  
 $c = 19.9089$  (6) Å,  $V = 2298.42$  (8) Å<sup>3</sup>.

Экспериментальные наборы интенсивностей дифракционных отражений для никель-содержащих соединений (II, III) были получены на дифрактометре Xcalibur-S-CCD (MoK $\alpha$  излучение,  $\lambda=0.71073$ ). Их кристаллические структуры уточнены до  $R1=5.8$  и 7.8% с помощью SHELXL-2015 [Sheldrick, 2015] в рамках программного пакета Wingx32 [Farrugia, 2012]. Проведенное исследование подтвердило изоструктурность синтезированных нами фаз с кобальт-содержащими борофосфатами  $A_2Co_3(H_2O)_2(B_4P_6O_{24}(OH)_2)$ ,  $A = Cs$  и  $Rb$ , полученными в гидротермальных условиях [Menezes, 2009; Engelhardt, 2000].

В кристаллических структурах полученных соединений тетраэдры бора и фосфора в соотношении

2 : 3 связаны общими вершинами и образуют анионные борофосфатные слои состава  $[B_4P_6O_{24}(OH)_2]^{8-}$ , перпендикулярные направлению  $[010]$  (рис. 1). Атомы переходных металлов занимают две независимые позиции  $M1$ ,  $M2$  (в частном и общем положениях, соответственно) и имеют октаэдрическое окружение. При этом атом  $M1$  координирован шестью атомами кислорода, в то время как атом в частном положении,  $M2$ , имеет в ближайшем окружении четыре атома кислорода и две молекулы воды. Установлено, что в кристаллической структуре соединения III примесные атомы железа статистически «разбавляют»

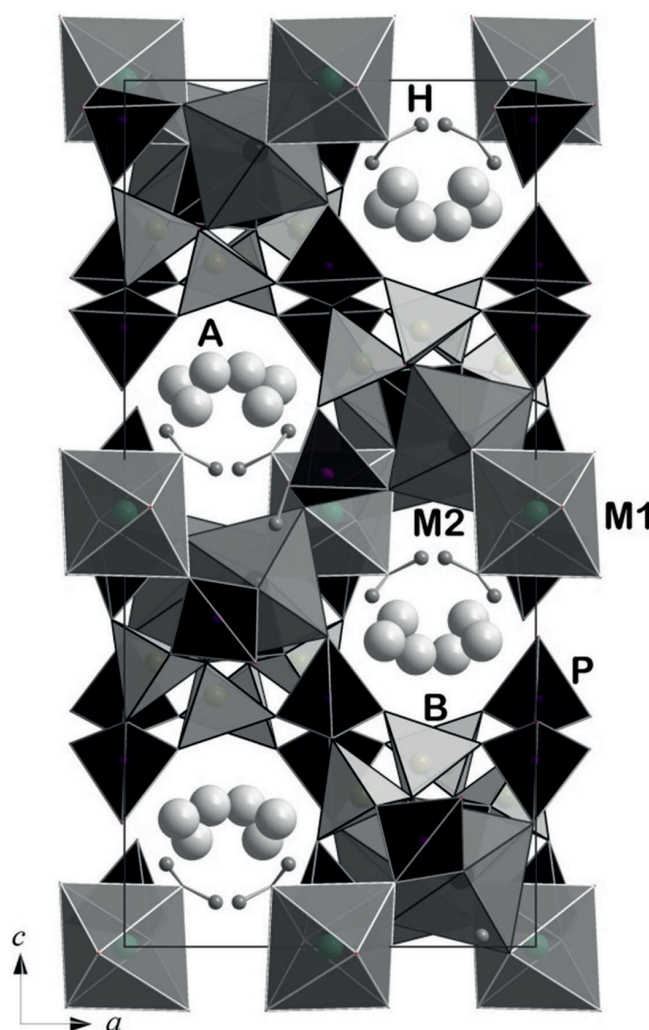


Рис. 1. Кристаллическая структура  $A_2M_3(H_2O)_2(B_4P_6O_{24}(OH)_2)$ , где  $A=Cs, Rb$ ;  $M=Ni$ ;  $(Ni, Fe)$

атомы никеля (в равных соотношениях Ni:Fe=1:1) в позиции  $M2$ . Два независимых октаэдра  $M1$ ,  $M2$  делят общие ребра с образованием тримеров  $M1_2M2O_{12}(H_2O)_2$ . Борофосфатные слои объединяются с тримерами переходного металла в трехмерный анионный каркас. Отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами щелочного металла (Cs или Rb) в его каналах, вытянутых вдоль оси  $b$  кристаллической структуры (рис.1). Позиция катионов цезия и рубидия в кристаллических структурах II и III, соответственно, расщеплена на три подпозиции. Для цезиевого аналога (II) наблюдается закономерное увеличение параметров элементарной ячейки и ее объема, по сравнению с рубидиевым борофосфатом (III) при увеличении радиуса щелочного металла.

Были исследованы магнитные свойства медного (I) и никелевого (II) борофосфатов, поскольку ранее для родственного соединения  $Rb_{2.3}(H_2O)_{0.8}Mn_3[B_4P_6O_{24}(O, OH)_2]$  был установлен переход в антиферромагнитное состояние при температуре 12.5 К, обусловленный слабыми взаимодействиями марганцевых тримеров

в подмагнитной системе этого соединения [Yakubovich, 2017]. Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 2-300 К показали, что новые борофосфаты являются парамагнетиками.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00908.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Engelhardt, H., Schnelle, W., Kniep, R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 1380-1386.
2. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
3. Menezes P.W., Hoffmann St., Prots Yu., Kniep R. // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. P. 1-2.
4. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
5. Yakubovich O. V., Shvanskaya L.V., Kiriukhina G. V., Volkov A. S., Dimitrova Olga V., Ovchenkov Y. A., Tsirlin A. A., Shakin A. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N. // Dalton Transactions. 2017, V. 46, № 9, P. 2957-2965.